

И.Н. Евдокимов, А.П. Лосев

*Применимость рефрактометрических методов для анализа
ассоциативных углеводородных сред*

РЕФЕРАТ

Приведены экспериментальные данные по изучению показателя преломления и оптического поглощения растворов нефти в толуоле. Лабораторные исследования показали, что для систем, содержащих крайне малые количества высокомолекулярных веществ, характерны значительные отклонения оптических свойств от общепринятых зависимостей по законам Бугера, Ламберта, Бэра и др. Выявлена чувствительность показателя преломления к ассоциации высокомолекулярных компонентов углеводородных систем. Показана необходимость детального изучения оптических свойств ассоциативных углеводородных систем перед построением калибровочных зависимостей с целью повышения точности определения различных свойств продуктов.

Поскольку рефрактометрические методы оценки качества и состава продукции широко используются в нефтехимии, а величина показателя преломления является гостимуемым показателем для продуктов нефтепереработки, вопрос о надёжности определения широкого спектра свойств по показателю преломления имеет важное значение.

В последние годы несколько приборостроительных фирм предлагают использовать поточные анализаторы для контроля качества продукции на нефтеперерабатывающих заводах. В частности, ряд отечественных нефтеперерабатывающих заводов (Ярославский, Киришский, Омский НПЗ и другие) уже внедряют системы контроля качества продукции и производственных процессов, включающие автоматизированные приборы – поточные анализаторы. Анализаторы (фотометры и призматические рефрактометры) снабжаются встроенным микропроцессором или внешним компьютером, что позволяет в режиме реального времени получать информацию о технологическом процессе. Принцип действия большинства таких приборов (поточных рефрактометров) основан на измерении показателя преломления среды на определенной длине волны или снятие рефрактометрического спектра. Приборы настроены для работы в видимом или УФ диапазонах спектра. Для интерпретации данных используют линейные калибровочные зависимости.

К точности калибровочных моделей предъявляются жесткие требования, поскольку от измеряемых параметров зависит ход технологического процесса и, в конечном счете, качество продукции (топлива).

Надёжность любых измерений может быть лимитирована точностью прибора, зависящей от уровня развития техники на текущий момент времени. Однако погрешность, вносимая методикой измерений, главным образом, зависит от глубины знаний исследователя по данному вопросу и адекватности предложенной им калибровочной модели. Давно известно, что широко используемые линейные зависимости рефракции от концентрации вещества в растворах углеводородов не всегда справедливы. Но причины нелинейных отклонений зачастую остаются не определенными.

В настоящей статье изложены результаты новых исследований по изучению влияния агрегативного состояния высокомолекулярных соединений нефти на величину показателя преломления растворов нефти в толуоле. Обнаружено существование ранее неизвестных особенностей, влияющих на результаты оптических измерений.

В опытах исследовали разбавленные растворы нефти в толуоле. Толуол использован как стандартный растворитель при оптических исследованиях нефтей и продуктов их переработки. Нефть Азнакаевской площади Ромашкинского месторождения была отобрана непосредственно из скважины в 2001 г. и хранилась в плотно закрытой таре в тёмном помещении при комнатной температуре. Концентрация асфальтенов в нефти, по данным ОАО «Татнефть», составляет 3,6% масс. Плотность при температуре 20°C равна 0,876 г/см³. Растворы готовили двумя способами. Первый способ – это разбавление относительно больших объемов нефти в толуоле. Приготовленные таким способом растворы давали неудовлетворительную воспроизводимость результатов измерений. Поэтому для повышения надежности результатов был выбран второй способ приготовления растворов, похожий на титрование. В фиксированный объём толуола микропипеткой капали нефть или

5% раствор нефти в толуоле. В результате, получали растворы с точно заданной концентрацией. Средняя масса одной капли нефти, выдавленной из микропипетки, составляла 10,72 мг. Как известно, оптические характеристики тяжелых топлив и газовых конденсатов, содержащих ничтожно малые количества высокомолекулярных полиароматических соединений [1], в видимом и УФ диапазонах спектра определяются именно присутствием асфальтенов. Поэтому в дальнейшем состав растворов мы будем характеризовать эквивалентным содержанием асфальтенов. В обсуждаемых экспериментах изучали растворы с концентрацией асфальтенов $0,4 \div 150$ мг/л.

Степень влияния смол и других высокомолекулярных компонентов нефти, кроме асфальтенов, на результаты оптических измерений оценена в работе [2], в которой показан определяющий вклад асфальтенов в величину поглощения в видимой и ближней УФ областях спектра. Подробные сведения о спектрах нефтей, газовых конденсатов и о проблемах их оптического анализа приведены в зарубежных публикациях [3] и [4].

Поскольку промышленные поточные анализаторы настроены на работу в УФ и видимом диапазонах, а по данным [5], поглощение (интенсивность характерных полос) топлив в этих областях спектра сильно варьируется в зависимости от технологии получения, то явно возникает необходимость изучения особенностей оптических свойств топлив и промежуточных продуктов переработки в УФ и видимом диапазонах спектра.

Основные исследования проводили с использованием стандартного рефрактометра ИРФ-454-Б2М, подключенного к жидкостному термостату U2, либо цифровому жидкостному термостату ELM1 2.1. Дополнительные эксперименты проведены на

фотоколориметре КФК-2, спектрофотометре Specord UV-VIS, а также на спектрофотометре Shimadzu UV-4402.

По результатам рефрактометрических измерений, получили зависимости показателя преломления растворов нефти в толуоле от концентрации асфальтенов. Особое внимание было уделено области больших разбавлений, так как концентрация высокомолекулярных компонентов в промежуточных продуктах переработки и топливах крайне мала. Поскольку показатель преломления растворов не является аддитивной величиной [6], теоретический расчет характеристик раствора производили с использованием функции показателя преломления, предложенной Лоренцем и обладающей свойством аддитивности:

$$\frac{n_{p-pa}^2 - 1}{n_{p-pa}^2 + 2} = \left(\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \right) \varphi + \left(\frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \right) (1 - \varphi),$$

где n_{p-pa} – показатель преломления раствора, n_1 – показатель преломления чистого растворённого вещества, n_2 – показатель преломления чистого растворителя; φ – объёмная доля растворённого вещества. При этом показатели преломления чистых веществ полагаются постоянными. Именно эта зависимость используется в инженерной практике для построения линейных калибровочных зависимостей.

Графики зависимости экспериментальной и расчетной функций показателя преломления от концентрации асфальтенов в растворе приведены на рис. 1. Ось абсцисс изображена в логарифмическом масштабе, поэтому линейная теоретическая зависимость (штриховая линия) искажена. Изменение масштаба по оси ординат на вставке сделано с целью акцентировать внимание на существенном отклонении экспериментальных значений рефракции растворов от теоретических величин при малых концентрациях

асфальтенов. Как видно из рисунка, нарушение аддитивного правила наблюдается уже при концентрации асфальтенов ~ 5 мг/л. Максимальное положительное отклонение рефракции образцов замечено при концентрации асфальтенов 100 – 150 мг/л. Обнаруженные нами отклонения в литературе не описывались.

Таким образом, при оценке концентрации высокомолекулярных компонентов в топливах или других параметров, прямо связанных с показателем преломления, можно получить достаточно высокую погрешность результатов. Например, на рис. 2 показаны две линейные калибровочные зависимости. Пунктирная линия описывает зависимость теоретической функции показателя преломления, рассчитанной по аддитивному правилу. Сплошная прямая линия получена экстраполяцией экспериментальных значений функции показателя преломления, полученных при высоких концентрациях асфальтенов в растворе.

Результаты вычисления концентрации (или другого параметра) по измеренному показателю преломления пробы будет зависеть от выбранной нами калибровочной зависимости. Для построения линейной калибровочной модели обычно производят измерения показателя преломления модельных растворов с большим шагом по концентрации. По результатам измерений подбирают уравнение прямой. Именно таким образом для традиционно используемой области концентраций асфальтенов (при исследованиях нефтей и газовых конденсатов) нами получена сплошная прямая линия на рис. 2. Как видно, экспериментальные значения функции показателя преломления (сплошная ломаная на рис. 2) значительно отклоняются от этой калибровочной зависимости. Ещё более от опытных значений удалена штриховая прямая, построенная исходя из представлений об идеальности раствора.

Следовательно, при недостаточно полном предварительном исследовании оптических свойств (или при построении модели с большим шагом по концентрации) ошибка в определении концентрации высокомолекулярных компонентов, согласно рис. 2, может составить более 100%. Кроме того, при концентрациях асфальтенов 50-150 мг/л вообще отсутствует возможность использования предложенных линейных калибровок.

Представленный пример доказывает необходимость точного построения и анализа калибровочных зависимостей. Очевидно, линейные калибровки можно применять только в ограниченных диапазонах концентраций.

Другая зависимость, часто используемая для построения линейных калибровок – закон Бугера-Ламберта-Бера [7], связывающий величины оптической плотности раствора и концентрации вещества:

$$D = \varepsilon \cdot l \cdot c,$$

где D – оптическая плотность раствора, ε – коэффициент экстинкции, l – толщина слоя раствора, c – концентрация вещества в растворе. Коэффициент экстинкции в законе полагается постоянным. Здесь также следует отметить, что в разбавленных растворах нефти в толуоле коэффициент экстинкции ε совпадает с коэффициентом поглощения k [4], то есть практически отсутствует рассеяние света.

На рис. 3 показаны результаты фотометрических исследований растворов на длине волны 670 нм. Сплошная кривая экспериментальных значений оптической плотности довольно хорошо ложится на прямую линию. Однако это не значит, что существующие небольшие отклонения не влияют на результаты вычислений тех или иных параметров. По данным диссертационной

работы [7], линейная аппроксимация при построении калибровочной модели по закону Бугера может приводить к ошибке до 30% при расчёте концентрации. Можно сделать промежуточный вывод о том, что построение зависимостей оптической плотности от концентрации не информативно и, тем самым, служит причиной значительных ошибок.

Гораздо более удобным для исследования реальных растворов является построение зависимостей коэффициента экстинкции от концентрации. В законе Бугера коэффициент экстинкции полагается постоянным, поэтому любые отклонения его зависимости от прямой горизонтальной линии указывают на те или иные механизмы межмолекулярного взаимодействия, осуществляемые в растворе.

На рис. 4 показана зависимость коэффициента экстинкции растворов от концентрации асфальтенов (сплошная линия). Зависимость коэффициента экстинкции наглядно демонстрирует нарушение закона Бугера, так как в законе коэффициент полагается постоянным. Виден максимум экстинкции при концентрациях асфальтенов 4–8 мг/л. С ростом концентрации зависимость коэффициента экстинкции становится более полой, а при концентрациях асфальтенов более 100 мг/л выходит на горизонтальную прямую. В интервале концентраций 20-100 мг/л зависимость испытывает два ступенеобразных подъема.

В нашей интерпретации, изменения экстинкции при крайне малых концентрациях асфальтенов в растворах свидетельствуют о том, что в растворе происходит межмолекулярное взаимодействие – ассоциация молекул асфальтенов. Таким образом, нами зафиксировано начало самоассоциации асфальтенов при концентрациях 5–7 мг/л в фотометрическом эксперименте. В последних зарубежных работах подтверждается, что асфальтены в

толуоле начинают агрегировать при концентрациях до 50 мг/л. Эти результаты были получены независимо методами абсорбционной и флуоресцентной спектроскопии [8] и по скорости распространения ультразвука в среде [9].

Всплеск экстинкции на рис. 4 при концентрациях менее 7 мг/л указывает на появление в растворе мономеров (или юномеров) асфальтенов. Резкий спад зависимости свидетельствует о формировании простейших агрегатов – димеров. Дальнейший незначительный рост экстинкции, сопровождающийся подъёмами и пологими участками в виде ступеней, можно интерпретировать, как укрупнение ассоциатов и формирование молекулярных наноструктур при концентрациях 100 мг/л и выше.

Подобные выводы о ступенчатой ассоциации асфальтенов получены и другими исследователями, например, в осмометрических экспериментах [10]. А непосредственно первичная агрегация асфальтенов впервые наблюдалась нами при изучении вязкости, ЯМР-релаксации и оптического поглощения растворов нефти и твердых асфальтенов в толуоле [11-13]. Следует отметить, что эти результаты были недавно подтверждены зарубежной исследовательской группой при исследовании растворов асфальтенов методом флуоресцентной спектроскопии [14].

Следовательно, зафиксированные отклонения зависимостей от закона Бугера связаны со способностью асфальтенов к самоорганизации и формированию молекулярных агрегатов.

Обсужденная выше функция показателя преломления претерпевает нехарактерные изменения при тех же концентрациях, которые соответствуют процессам самоассоциации асфальтенов. Очевидно, это указывает на то, что выявленные особенности

поведения функции Лоренца и коэффициента поглощения имеют одну и ту же природу.

Для того чтобы сопоставить рефрактометрические и фотометрические данные, на основе аддитивного правила для функции показателя преломления был рассчитан эффективный показатель преломления нефти в растворе n_{oil} . Эффективный показатель преломления нефти получен, исходя из предположений о том, что раствор идеален, а изменения его оптических свойств вызваны изменениями лишь показателя преломления нефти. Совмещённые на рис. 4 зависимости коэффициента экстинкции (сплошная кривая) и эффективного показателя преломления нефти в растворе (штриховая кривая) от концентрации асфальтенов показали хорошее сходство в поведении..

Выявленное сходство можно объяснить, например, взаимосвязью действительной и мнимой частей показателя преломления [15]:

$$n' = n - i(n\chi),$$

где n' – комплексный показатель преломления; n – вещественная часть коэффициента преломления; $(n\chi)$ – показатель поглощения, $(n\chi) = \varepsilon\lambda / 4\pi$; λ – длина волны.

Суммируя, одним из основных результатов работы явилось экспериментальное обнаружение чувствительности показателя преломления к процессам молекулярной агрегации асфальтенов. Ни в западных, ни в отечественных публикациях ранее не упоминалось о подобных экспериментальных результатах.

Следует отметить, что теоретическая возможность такой чувствительности предполагалась еще в 1936 году М.М. Кусаковым. Он указывал на то, что наибольшие отклонения рефракции (функции показателя преломления) от теоретических зависимостей

наблюдаются в тех случаях, когда изменяется характер химических связей между атомами. Еще большие отклонения рефракции, по мнению М.М. Кусакова, характерны для соединений, содержащих сопряженные связи [16]. То есть, показатель преломления чувствителен только к процессам первичной молекулярной агрегации, когда происходит изменение «характера связей» между молекулами или частями сложных молекул асфальтенов.

Следует еще раз отметить, что в проведенных лабораторных исследованиях наиболее значительные отклонения оптических свойств от общепринятых зависимостей по законам Бугера, Ламберта, Бэра и др. выявлены для сред, содержащих крайне малые количества высокомолекулярных веществ. Подобный состав характерен, например, для большинства автомобильных топлив. Выявленная чувствительность показателя преломления к ассоциативным компонентам топлив в настоящее время не учитывается при обработке данных оптических анализов нефтепродуктов. Следовательно, необходимо изменить подход к обработке данных и построению калибровочных зависимостей (например, зависимостей типа «показатель преломления – свойство»). Новый подход должен заключаться в более детальном изучении фазового состояния ассоциативных компонентов. Очевидно, линейные калибровочные зависимости должны применяться только в ограниченных диапазонных концентраций.

Авторы признательны к.т.н. Н.Ю. Елисееву и д.х.н. Н.К. Зайцеву за помощь в организации экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бусыгина Н.В., Бусыгин И.Г. *Технология переработки природного газа и газоконденсата.* – Оренбург: ИПК «Газпромнечатъ» ООО «Оренбурггазпромсервис», 2002. – 432 с.
2. Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Akhmetov B.R. *Assembly of asphaltene molecular aggregates as studied by near-UV/visible spectroscopy. I. Structure of the absorbance spectrum. J. Petroleum Science and Engineering, 2003, № 37, pp. 135 – 143.*
3. Betancourt S., Fujisawa G., Mullins O.C. and others. *Analyzing Hydrocarbons in the Borehole. Oilfield Review, 2003, Autumn, pp. 54 – 61.*
4. Mullins O.C. *Structures and Dynamics of Asphaltenes. Springer, 1999. – 314 p.*
5. Сирюк А.Г., Радченко Е.Д., Фернандес-Гомес М.М. *Анализ ароматических углеводородов в топливах по УФ-спектрам поглощения // Химия и технология топлив и масел. 1979. №7. С. 48-51.*
6. Гурвич Л.Г. *Научные основы переработки нефти.* – М.-Л.: Гостоптехиздат, 1940.
7. Gawrys K.L. *How Ashpaltenes Aggregate: Role of Chemistry and Solvent. A dissertation for the Degree of Doctor of Philosophy, Chemical Engineering. Raleigh, 2005.*
8. Goncalves S., Castillo J., Fernández A., Hung J. *Absorbance and Fluorescence Spectroscopy on the Aggregation Behavior of Asphaltene-Toluene Solutions. Fuel, 2004, №83, pp. 1823 – 1828.*
9. Andreato G., Bostrom N., Mullins O.C. *High-Q Ultrasonic Determination of the Critical Nanoaggregate Concentration of Asphaltenes and the Critical Micelle Concentration of Standard Surfactants. Langmuir, 2005, № 21, pp. 2728 – 2736.*
10. Yarranton H.W. *Asphaltene Self-Association. J. Dispersion Science and Technology, 2005, № 26, pp. 5 – 8.*
11. Evdokimov I. N., Eliseev N. Yu., Akhmetov B. R. *Assembly of asphaltene molecular aggregates as studied by near-UV/visible spectroscopy. II. Concentration dependencies of absorptivities. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2003, 37(3-4), pp. 145-152.*
12. Evdokimov I. N., Eliseev N. Yu., Akhmetov B.R. *Initial stages of asphaltene aggregation in dilute crude oil solutions: studies of*

- viscosity and NMR relaxation, Fuel, 2003, 82(7), pp. 817-823.*
13. *Evdokimov I.N., Eliseev N.Yu., Akhmetov B.R. Asphaltene dispersions in dilute oil solutions, Fuel, 2006, 85(10-11), pp. 1465-1472.*
14. *Arteaga-Larios F., Cosultchi A., Perez E. Dispersant Adsorption during Asphaltene Aggregation Studied by Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET). Energy and Fuels, 2005, 19(2), pp. 477-484.*
15. *Поль Р.В. Введение в оптику. – М.-Л.: ОГИЗ Гос. изд-во техн.-теор. литер., 1947. – 484 с.*
16. *Кусаков М.М. Методы определения физико-химических характеристик нефтяных продуктов. – М.-Л.: ОНТИ КНТП СССР, 1936. – 744 с.*

РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина

Подписи авторов:

И.Н.ЕВДОКИМОВ

А.П.ЛОСЕВ

К статье: И.Н. Евдокимов, А.П. Лосев «Чувствительность показателя преломления к процессам агрегации высокомолекулярных соединений нефти»

Подписи к рисункам.

Рис. 1. Зависимость функции показателя преломления для растворов нефти в толуоле от концентрации асфальтенов: сплошная линия – экспериментальные данные; штриховая линия – теоретическая зависимость по аддитивному правилу для идеальных растворов. На вставке увеличен масштаб по оси ординат.

Рис. 2. Линейные калибровочные модели для определения концентрации асфальтенов: сплошная прямая линия – зависимость, полученная по стандартной методике для концентрированных растворов; штриховая линия – теоретическая зависимость по аддитивному правилу; сплошная ломаная – экспериментальные данные.

Рис. 3. Зависимость оптической плотности растворов нефти в толуоле от концентрации асфальтенов.

Рис. 4. Зависимости эффективного показателя преломления нефти n_{oil} (штриховая кривая) и коэффициента экстинкции ε (сплошная кривая) от концентрации асфальтенов в растворе.

К статье: И.Н. Евдокимов, А.П. Лосев «Чувствительность показателя преломления к процессам агрегации высокомолекулярных соединений нефти»

Рисунок 1. Зависимость функции показателя преломления для растворов нефти в толуоле от концентрации асфальтенов: сплошная линия – экспериментальные данные; штриховая линия – теоретическая зависимость по аддитивному правилу для идеальных растворов. На вставке увеличен масштаб по оси ординат..

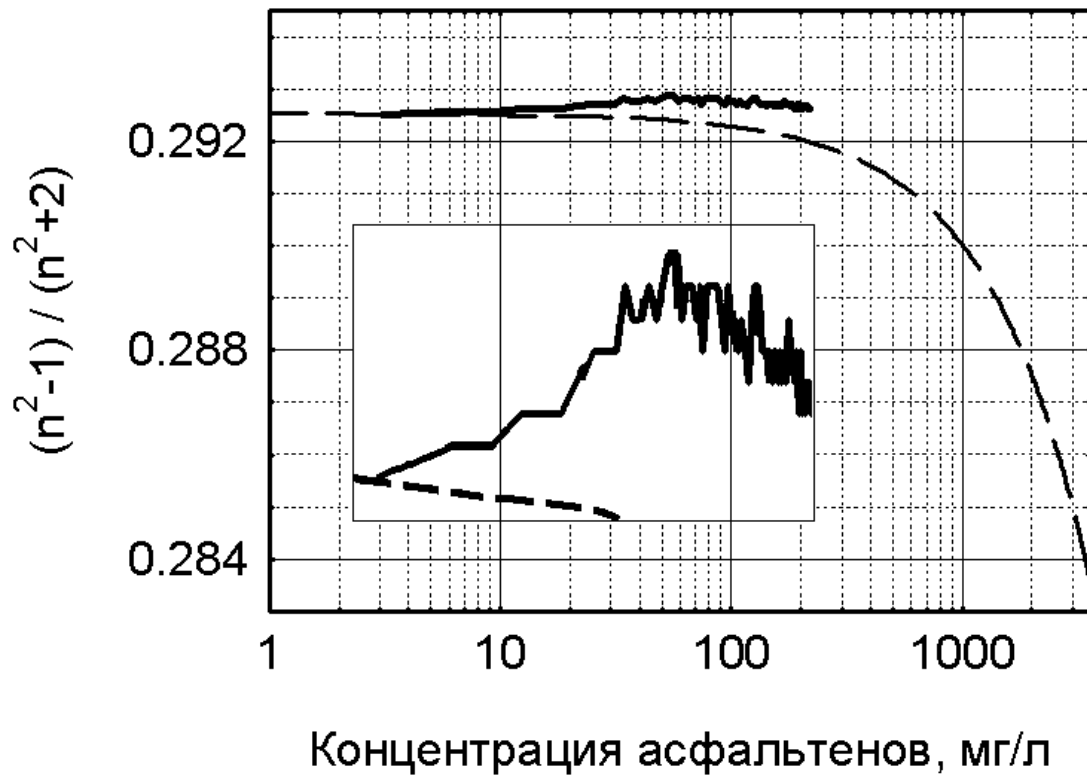


Рисунок 2. Линейные калибровочные модели для определения концентрации асфальтенов: сплошная прямая линия – зависимость, полученная по стандартной методике для концентрированных растворов; штриховая линия – теоретическая зависимость по аддитивному правилу; сплошная ломаная – экспериментальные данные.

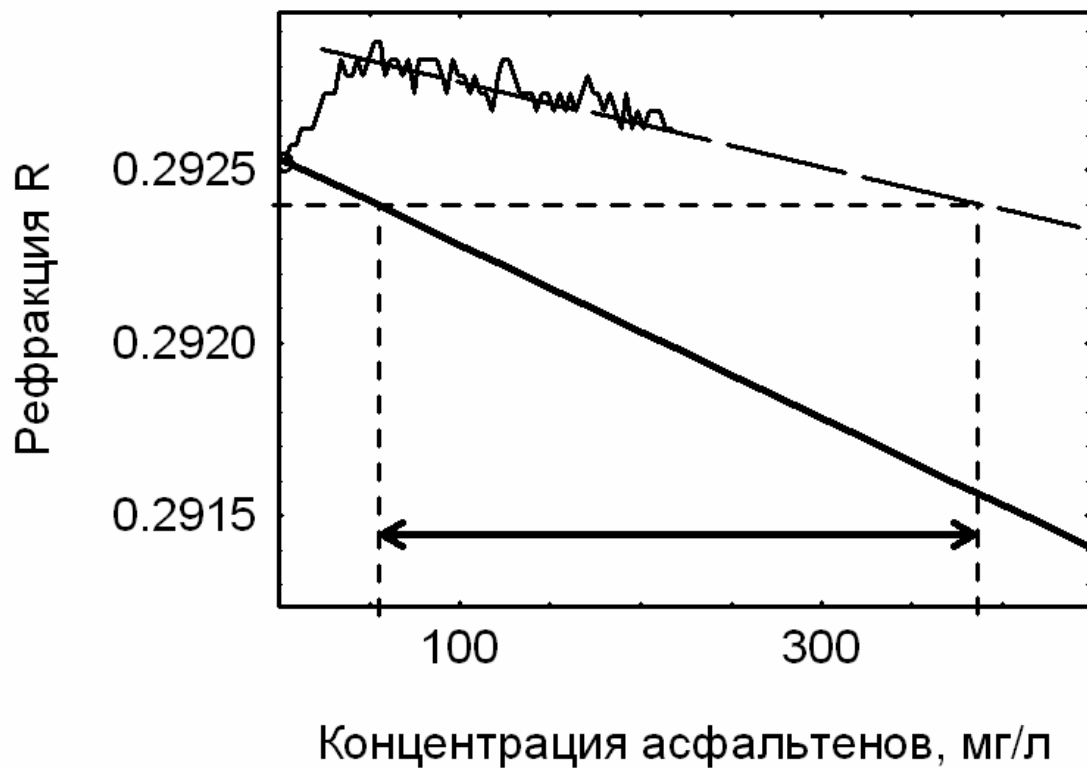


Рисунок 3. Зависимость оптической плотности растворов нефти в толуоле от концентрации асфальтенов.



Рисунок 4. Зависимости эффективного показателя преломления нефти n_{oil} (штриховая кривая) и коэффициента экстинкции ε (сплошная кривая) от концентрации асфальтенов в растворе.

